

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. September 2003 (12.09.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/074592 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **C08J 5/18**
- (21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP03/02240**
- (22) Internationales Anmeldedatum:  
5. März 2003 (05.03.2003)
- (25) Einreichungssprache: **Deutsch**
- (26) Veröffentlichungssprache: **Deutsch**
- (30) Angaben zur Priorität:  
02004932.6 5. März 2002 (05.03.2002) **EP**
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): **LOFO HIGH TECH FILM GMBH [DE/DE]**; Wei-  
dstrasse 2, 79576 Weil am Rhein (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HARTBRICH, Andreas [DE/DE]**; Alte Stadtgärtnerei 5, 79576 Weil am Rhein (DE). **HILDEBRAND, Manfred [DE/CH]**; Lehenmattstrasse 244, CH-4052 Basel (CH). **KELLER, Wolfgang [DE/FR]**; 8g, rue de Buissons, F-68680 Kembs-Loechele (FR). **MARKT, Gerhard [CH/CH]**; Lehenmattstrasse 248, CH-4052 Basel (CH). **SIEMANN, Ulrich [DE/DE]**; Gartenstrasse 4c, 79576 Weil am Rhein (DE). **WERNER, Wolfgang [DE/DE]**; Kleinbühlweg 9, 79189 Bad Krozingen (DE).
- (74) Anwalt: **RIEGLER, Norbert, Hermann**; Lonza AG, Münchensteinerstrasse 38, CH-4052 Basel (CH).
- (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

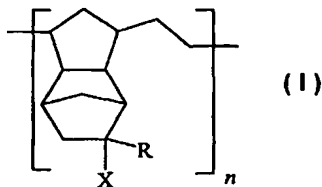
**Erklärungen gemäß Regel 4.17:**

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: **METHOD FOR THE PRODUCTION OF POLYOLEFINIC OPTICAL FILMS**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON POLYOLEFINFOLIEN**



(57) Abstract: The invention relates to optical films made from polyolefins of formula (I) where at each occurrence the substituent R and X are either both H, or R = CH<sub>3</sub>, X = a polar group and  $\langle i \rangle n \langle i \rangle$  = a number from 10 to 1000. Said films are produced by coating a solution in organic solvents onto a smooth base and evaporation of the solvent under controlled conditions. The films are characterised by a particularly low and stable optical retardation.

(57) Zusammenfassung: Optische Folien aus Polyolefinen der Formel (I) worin die Substituenten R und X bei jedem Auftreten entweder beide Wasserstoff sind oder R Methyl und X eine polare Gruppe ist und  $n$  eine Zahl von 10 bis 1000 ist, werden durch Gießen von Lösungen in organischen Lösungsmitteln auf eine glatte Unterlage und Verdampfen des Lösungsmittels unter kontrollierten Bedingungen hergestellt. Die Folien zeichnen sich durch besonders geringe und gleichbleibende optische Verzögerung (optical retardation) aus.

WO 03/074592 A1



Rec'd PCT/PT

01 SEP 2004

SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

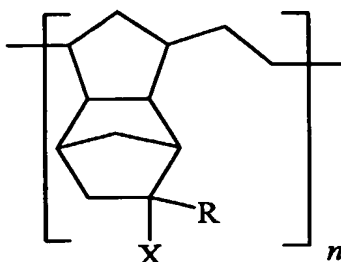
— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

## Verfahren zur Herstellung von Polyolefinfolien

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyolefinfolien durch Giessen einer Polymerlösung auf eine Unterlage.

- 5 Sie betrifft insbesondere ein Verfahren zur Herstellung von optischen Folien aus Polyolefinen der Formel



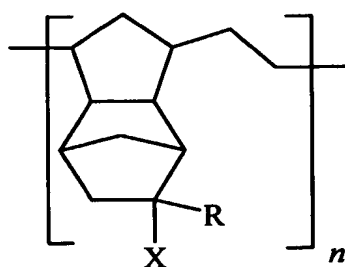
- 10 worin die Substituenten R und X bei jedem Auftreten entweder beide Wasserstoff sind oder R Methyl und X eine polare Gruppe und  $n$  eine Zahl von 10 bis 1000 ist, durch Giessen von Lösungen der Polyolefine in organischen Lösungsmitteln auf eine Unterlage und Verdampfen der Lösungsmittel.
- 15 Polyolefine der obenstehenden Formel sind bekannt für ihre guten optischen Eigenschaften und beispielsweise unter dem Namen ARTON<sup>®</sup> (X = Methoxycarbonyl, Hersteller: Japan Synthetic Rubber Co.) im Handel. Für verschiedene Anwendungen ist es erforderlich, optische Folien aus diesem Material herzustellen, die neben einer konstanten Dicke eine glatte und fehlerfreie Oberfläche aufweisen und frei von Schlieren sind und insbesondere
- 20 eine möglichst geringe und konstante optische Verzögerung (optical retardation) aufweisen. Diese Kombination von Eigenschaften kann, wenn überhaupt, nur durch ein Giessverfahren erzielt werden, bei dem eine Lösung des Polymeren auf eine Unterlage gegossen und durch Verdampfen des Lösungsmittels verfestigt und schliesslich als Folie von der Unterlage abgezogen wird. Es hat sich jedoch gezeigt, dass bei Anwendung von
- 25 bei der Herstellung anderer optischer Folien (z. B. aus Cellulosetriacetat) nach dem Giessverfahren üblichen Bedingungen die so erhaltenen Folien nicht allen Anforderungen genügen.

BESTÄTIGUNGSKOPIE

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war daher die Bereitstellung eines Herstellungsverfahrens für optische Folien aus den oben genannten Polyolefinen, welches insbesondere Folien mit extrem geringer optischer Verzögerung liefert.

- 5 Erfindungsgemäss wird diese Aufgabe durch das Verfahren nach Patentanspruch 1 gelöst.

Es wurde gefunden, dass Folien sehr geringer optischer Verzögerung aus Polyolefinen der Formel



10

worin R und X bei jedem Auftreten entweder beide Wasserstoff sind oder R Methyl und X eine polare Gruppe X bedeutet und  $n$  eine Zahl von 10 bis 1000 ist, durch Giessen einer Lösung des Polyolefins in einem organischen Lösungsmittel auf eine Unterlage und

- 15 Verdampfen des Lösungsmittels hergestellt werden können, wenn

(i) das Polyolefin in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst und

(ii) die so erhaltene Lösung in einer wenigstens 1 Vol.% Lösungsmitteldampf enthaltenden Atmosphäre bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels auf eine glatte

- 20 Unterlage gegossen wird, wobei eine im wesentlichen laminare Gasströmung über der Giessunterlage aufrechterhalten wird,

(iii) das Lösungsmittel bis zum Erhalt einer selbsttragenden Folie verdampft und

(iv) die Folie von der Unterlage abgezogen und bei einer bis auf 70 bis 140 °C steigenden Temperatur getrocknet wird, ohne sie dabei zu verstrecken.

25

Die obenstehende Formel umfasst sowohl Homo- als auch Copolymere, je nachdem ob R und X bei jedem Auftreten die gleichen oder verschiedene Bedeutungen haben.

Als Lösungsmittel eignen sich grundsätzlich alle organischen Lösungsmittel geringer Polarität, in denen das eingesetzte Polyolefin eine ausreichende Löslichkeit aufweist und die einen Siedepunkt unterhalb der Glasktemperatur des Polyolefins aufweisen. Hierzu zählen beispielsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlormethan oder Dichlor-  
5 ethan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol oder Xylol, aliphatische und cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Cyclohexan, sowie Gemische der genannten Lösungsmittel.

Die bevorzugt eingesetzten Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische sind ausgewählt aus der Gruppen bestehend aus Dichlormethan, Toluol, Cyclohexan und deren Gemischen.

10 Besonders bevorzugt sind Dichlormethan und Dichlormethan enthaltende Lösungsmittelgemische. Als solche können Gemische von Dichlormethan mit anderen leicht verdampfenden Lösungsmitteln wie beispielsweise Methanol eingesetzt werden, wobei das Dichlormethan zweckmässig den Hauptbestandteil darstellt.

15 Die Giesslösungen enthalten vorteilhaft noch Zusätze wie beispielsweise Thermo- stabilisatoren zur Verhinderung von thermischer Degradation, beispielsweise während des Trocknungsprozesses, und/oder Trennmittel (release agents) zur Erleichterung des Abziehens von der Giessunterlage. Als Trennmittel eignen sich beispielsweise Detergenzien, Weichmacher wie Phosphorsäure-, Phthalsäure- oder Adipinsäureester,  
20 Metallseifen, Fettsäureamide oder Polyethylenglykole und deren Derivate wie Ether oder Ester.

Als Giessunterlage wird vorzugsweise ein umlaufendes Band, beispielsweise aus poliertem Edelstahl oder einer Polymerfolie, eingesetzt.

25 In einer anderen bevorzugten Ausführungsform wird als Giessunterlage eine Polymerfolie, beispielsweise aus Teflon oder Polyester, eingesetzt. In diesem Fall können die beiden Teilschritte „Abziehen von der Unterlage“ und Trocknen im Verfahrensschritt (iv) gegebenenfalls auch in umgekehrter Reihenfolge durchgeführt werden, indem die Giessunterlage zusammen mit der gegossenen Folie getrocknet und aufgewickelt und erst  
30 in einem späteren Verfahrensschritt von dieser getrennt wird.

Die im wesentlichen laminare Gasströmung wird vorteilhaft dadurch erreicht, dass lösungsmittelhaltiges Gas (vorzugsweise Luft) in der Nähe des Giessspaltes so zugeführt

wird, dass sich das Gas in der gleichen Richtung wie die Giessunterlage fortbewegt und die Relativgeschwindigkeit zwischen Gas und Unterlage gering oder gleich Null ist. Im kontinuierlichen Betrieb wird das lösungsmittelhaltige Gas vorteilhaft am Ende der Trocknungszone abgezogen und über einen Kondensator rezykliert. Der Lösungsmittel-

5    gehalt kann so auf einfache Weise durch Änderung der Kondensatortemperatur entsprechend der Dampfdruckkurve eingestellt und das kondensierte Lösungsmittel zurück-

gewonnen werden.

Vorzugsweise wird der Giessvorgang bei einer Temperatur der Giesslösung von

10    mindestens 2 K, besonders bevorzugt 10–20 K unterhalb des Lösungsmittelsiedepunktes durchgeführt. Liegt die Giesstemperatur zu nahe am Siedepunkt des Lösungsmittels, so besteht die Gefahr dass sich durch unkontrollierte Verdampfung Inhomogenitäten bilden.

Vorzugsweise werden nach dem erfindungsgemässen Verfahren Folien aus Polyolefinen

15    der obenstehenden Formel hergestellt, in welchen wenigstens ein Teil der Substituenten X für C<sub>1-4</sub>-Alkoxycarbonylgruppen steht.

Besonders bevorzugt sind solche Polyolefine, in denen wenigstens ein Teil der Substituenten X für Methoxycarbonylgruppen steht

20    Ganz besonders bevorzugt sind solche Polyolefine, bei denen ein Teil der Substituenten R und X für Wasserstoff und der übrige Teil für Methyl und Methoxycarbonyl steht. Diese Copolymeren können sowohl als Blockcopolymere als auch als statistische oder alternierende Copolymere vorliegen.

25    Die Konzentration des Polyolefins in der Giesslösung beträgt vorzugsweise 10 bis 40 Gew.%, besonders bevorzugt 20 bis 35 Gew.%.

Die Dicke der erfindungsgemäss herstellbaren Folien beträgt vorzugsweise 30 bis 200 µm.

30    Nach dem erfindungsgemässen Verfahren können Folien mit einer optischen Verzögerung von weniger als 10 nm bei 100 µm Dicke und einer Variation der optischen Verzögerung in Längs- und Querrichtung von nur ca. ±1 nm (bei 100 µm Dicke) hergestellt werden. Bei einem später erfolgenden Reckprozess zur Herstellung von optisch funktionalen Folien

(Kompensations- und Retardationsfolien für LCD,  $\lambda/2$ - und  $\lambda/4$ -Folien etc.) wird somit eine geringe Variation der optischen Verzögerung gewährleistet.

5 Zur Erzielung eines besonders geringen Restgehaltes an Lösungsmittel ( $\ll 1\%$ ) kann die Folie gegebenenfalls einem zweiten Trocknungsprozess unter im wesentlichen gleichen Temperaturbedingungen, aber vorteilhaft mit geringerer Bahngeschwindigkeit der Folie, unterworfen werden.

10 Die folgenden Beispiele verdeutlichen die Durchführung des erfindungsgemässen Verfahrens, ohne dass darin eine Einschränkung zu sehen ist.

### Beispiel 1

#### Herstellung einer Giessfolie aus ARTON® G mit einer Dicke von 100 $\mu\text{m}$

15

Aus 5000 kg ARTON® G (Homopolymer, R = Methyl, X = Methoxycarbonyl) und 13182 kg Dichlormethan wurde unter Rühren und leichtem Erwärmen eine homogene Lösung hergestellt und durch ein aus einer Lage Kalmuk-Gewebe, einem Metallsieb mit 12  $\mu\text{m}$  Maschenweite und einer Lage Baumwollbatist zusammengesetztes Filter in einer  
20 Filterpresse filtriert. Die filtrierte Lösung wurde zur Entgasung auf 40 °C erwärmt und dann auf 33 °C temperiert und unter einer Atmosphäre mit einem Gehalt von ca. 3 Vol.% Dichlormethandampf und einer Temperatur von 34 °C in der erforderlichen Dicke (Giessspalt ca. 500  $\mu\text{m}$ ) auf ein mit 3,6 m/min umlaufendes poliertes endloses Stahlband von 60 m Länge und ca. 1,27 m Breite gegossen. Die Dichlormethan enthaltende Luft wurde  
25 im Bereich des Giessspaltes so zugeführt, dass eine lineare Gasgeschwindigkeit in Bandrichtung von ca. 2–5 m/s (entsprechend einer Relativgeschwindigkeit von ca.  $\pm 1,5$  m/s) resultierte. Die Temperatur im Bandkanal wurde zur Abnahmestelle hin stufenweise auf ca. 60 °C erhöht und die gebildete Folie abgezogen. Diese wurde anschliessend über eine Länge von ca. 260 m bei stufenweise von ca. 60 °C im Bereich der ersten 120 m Länge bis  
30 auf ca. 115 °C im letzten Drittel ansteigender Temperatur getrocknet und schliesslich nach dem Abkühlen auf 1010 mm Breite beschnitten und aufgewickelt.

Nach Einstellung eines stationären Betriebszustandes wurde eine Folie mit einem Lösungsmittelrestgehalt von ca. 1,45 Gew.% und einer optischen Verzögerung von ca. 10 nm erhalten.

5

## **Beispiel 2**

### **Herstellung einer Giessfolie aus ARTON® G mit einer Dicke von 100 µm**

Analog zu Beispiel 1 wurde aus 3840 kg ARTON® G und 8939 kg Dichlormethan eine Lösung hergestellt und mit einer Bandgeschwindigkeit von 4,9 m/min vergossen. Die so erhaltene Folie mit einem Lösungsmittelrestgehalt (bestimmt nach ASTM 1003) von 1,34 Gew.%, einer optischen Verzögerung (gemessen bei 632 nm) von 9 nm und einer Trübung von 0,27% wurde zunächst aufgewickelt und später in einem Durchlauftrockenschrank bei einer Temperatur von 125–132 °C über eine Länge von 121 m mit einer Geschwindigkeit von 2 m/min nachgetrocknet. Nach dieser Nachtrocknung betrug der Lösungsmittelrestgehalt 0,08 Gew.% und die optische Verzögerung 9,5 nm. Die Trübung war geringfügig auf 0,45% angestiegen.

## 20 **Beispiel 3**

### **Herstellung einer Giessfolie aus ARTON® R mit einer Dicke von 50 µm**

Analog zu Beispiel 1 wurde aus 1114 kg ARTON® R (Copolymer, R = H, Methyl; X = H, Methoxycarbonyl) und 2936 kg Dichlormethan eine Lösung hergestellt und bei 23 °C (Lösungstemperatur) unter einer Atmosphäre mit ca. 2,5 Vol.% Dichlormethandampf und einer Temperatur von 32 °C auf ein mit 2,0 m/min umlaufendes endloses Stahlband mit 28 m Länge und ca. 1,20 m Breite gegossen. Die Giessspaltbreite betrug ca. 250 µm. Die Lufttemperatur zur Trocknung im Bandkanal wurde zur Abnahmestelle hin stufenweise auf 114 °C erhöht und dann die Folie abgezogen. Diese wurde danach kontinuierlich über eine Länge von 190 m bis auf eine Maximaltemperatur von 95 °C aufgeheizt, anschliessend nach dem Abkühlen auf 1010 mm Breite beschnitten und aufgewickelt. Nach Einstellung des stationären Betriebszustandes ergab sich eine Folie mit  $49 \pm 1$  µm Dicke, einem



Lösungsmittelrestgehalt von 0,8% und einer optischen Verzögerung von 1–2 nm. Die gemessene Trübung war unter 0,2%.

#### 5 **Beispiel 4**

##### **Herstellung einer Giessfolie aus ARTON® G**

Eine Lösung von ARTON® G (34,5 Gew.%) in Toluol wurde mit Hilfe einer Rakel in einer Schichtdicke von 400 µm auf eine Glasplatte gegossen und bei 120 °C getrocknet. Nach  
10 35 min Trocknungsdauer liess sich die Folie komplett von der Platte ablösen, zeigte aber noch eine starke Aufrollneigung, die sich nach 60 min stark reduzierte.

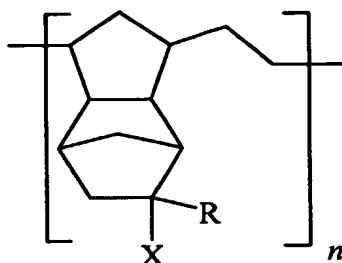
#### **Beispiel 5**

##### 15 **Herstellung einer Giessfolie aus ARTON® G**

Es wurde verfahren wie in Beispiel 4 beschrieben, jedoch wurde die Giesslösung mit 0,01 Gew.% Trennmittel (Polyethylenglykolester) versetzt und als Giessunterlage wurde eine Metallplatte verwendet. Die Folie liess sich bereits nach 20 min Trocknung bei 120 °C  
20 gut von der Platte lösen.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Herstellung einer optischen Folie aus einem Polyolefin der Formel



worin die Substituenten R und X bei jedem Auftreten entweder beide Wasserstoff sind oder R Methyl und X eine polare Gruppe und  $n$  eine Zahl von 10 bis 1000 ist, durch Giessen einer Lösung des Polyolefins in einem organischen Lösungsmittel auf eine Unterlage und Verdampfen des Lösungsmittels, dadurch gekennzeichnet, dass sie die Schritte

- (i) Lösen des Polyolefins in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch,
- (ii) Giessen der Lösung in einer wenigstens 1 Vol.% Lösungsmitteldampf enthaltenden Atmosphäre bei einer Temperatur unter dem Siedepunkt des Lösungsmittels auf eine glatte Unterlage bei im wesentlichen laminarer Gasströmung,
- (iii) Verdampfen des Lösungsmittels bis zum Erhalt einer selbsttragenden Folie und
- (iv) Abziehen der Folie von der Unterlage und Trocknen bei einer bis auf 70 bis 140 °C steigenden Temperatur, ohne die Folie dabei zu verstrecken,

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Dichlormethan, Toluol und Cyclohexan sowie Gemischen dieser Lösungsmittel.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das organische Lösungsmittel Dichlormethan ist und der Giessvorgang bei einer Temperatur von nicht mehr als 35 °C stattfindet.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil der Substituenten X C<sub>1-4</sub>-Alkoxy-carbonylgruppen sind.

5 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens ein Teil der Substituenten X Methoxycarbonylgruppen sind.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Konzentration des Polyolefins in der Giesslösung 20 bis 35 Gew.% beträgt.

10

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der hergestellten Folie 30 bis 200 µm beträgt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 03/02240

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C08J5/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 922 486 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 16 June 1999 (1999-06-16) claim 1 page 5, line 49 - line 58 example 4	1-7
X	----- DATABASE WPI Section Ch, Week 199328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1993-224405 XP002206343 & JP 05 148413 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 15 June 1993 (1993-06-15) abstract ----- -/--	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 Apr 11 2003

Date of mailing of the international search report

29/04/2003

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hillebrand, G

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/02240

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199503  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A17, AN 1995-018697  XP002206344  &amp; JP 06 304941 A (NIPPON GOSEI GOMU KK),  1 November 1994 (1994-11-01)  abstract</p> <p>---</p>	1-7
E	<p>EP 1 195 758 A (TEIJIN LTD)  10 April 2002 (2002-04-10)  claim 1  page 15, line 1 - line 6  page 15, line 11 - line 13  examples 1, COMP2</p>	1-7
X	<p>&amp; WO 01 73780 A (TEIJIN LTD)  4 October 2001 (2001-10-04)  claim 1</p> <p>---</p>	1-7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 1998, no. 09,  31 July 1998 (1998-07-31)  &amp; JP 10 101907 A (NIPPON ZEON CO LTD),  21 April 1998 (1998-04-21)  abstract</p> <p>---</p>	1-7
A	<p>DE 24 44 681 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  LTD) 27 March 1975 (1975-03-27)  claim 1</p> <p>-----</p>	1

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/02240

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0922486	A	16-06-1999	EP 0922486 A1	16-06-1999
			US 6126825 A	03-10-2000
			WO 9824540 A1	11-06-1998
JP 5148413	A	15-06-1993	JP 3143804 B2	07-03-2001
JP 6304941	A	01-11-1994	NONE	
EP 1195758	A	10-04-2002	EP 1195758 A1	10-04-2002
			CN 1381046 T	20-11-2002
			WO 0173780 A1	04-10-2001
			US 2003043730 A1	06-03-2003
JP 10101907	A	21-04-1998	NONE	
DE 2444681	A	27-03-1975	JP 50058198 A	20-05-1975
			DE 2444681 A1	27-03-1975
			GB 1456597 A	24-11-1976

## INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02240

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08J5/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, COMPENDEX

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 922 486 A (FUJI PHOTO FILM CO LTD) 16. Juni 1999 (1999-06-16) Anspruch 1 Seite 5, Zeile 49 - Zeile 58 Beispiel 4 ---	1-7
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199328 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A12, AN 1993-224405 XP002206343 & JP 05 148413 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD), 15. Juni 1993 (1993-06-15) Zusammenfassung --- -/--	1-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindertischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. April 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/04/2003

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hillebrand, G

# INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02240

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI  Section Ch, Week 199503  Derwent Publications Ltd., London, GB;  Class A17, AN 1995-018697  XP002206344  &amp; JP 06 304941 A (NIPPON GOSEI GOMU KK),  1. November 1994 (1994-11-01)  Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1-7
E	<p>EP 1 195 758 A (TEIJIN LTD)  10. April 2002 (2002-04-10)  Anspruch 1  Seite 15, Zeile 1 - Zeile 6  Seite 15, Zeile 11 - Zeile 13  Beispiele 1, COMP2</p>	1-7
X	<p>&amp; WO 01 73780 A (TEIJIN LTD)  4. Oktober 2001 (2001-10-04)  Anspruch 1</p> <p>---</p>	1-7
A	<p>PATENT ABSTRACTS OF JAPAN  vol. 1998, no. 09,  31. Juli 1998 (1998-07-31)  &amp; JP 10 101907 A (NIPPON ZEON CO LTD),  21. April 1998 (1998-04-21)  Zusammenfassung</p> <p>---</p>	1-7
A	<p>DE 24 44 681 A (JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO  LTD) 27. März 1975 (1975-03-27)  Anspruch 1</p> <p>-----</p>	1



# INTERNATIONALE RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/02240

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0922486 A	16-06-1999	EP 0922486 A1	16-06-1999
		US 6126825 A	03-10-2000
		WO 9824540 A1	11-06-1998
JP 5148413 A	15-06-1993	JP 3143804 B2	07-03-2001
JP 6304941 A	01-11-1994	KEINE	
EP 1195758 A	10-04-2002	EP 1195758 A1	10-04-2002
		CN 1381046 T	20-11-2002
		WO 0173780 A1	04-10-2001
		US 2003043730 A1	06-03-2003
JP 10101907 A	21-04-1998	KEINE	
DE 2444681 A	27-03-1975	JP 50058198 A	20-05-1975
		DE 2444681 A1	27-03-1975
		GB 1456597 A	24-11-1976